Ueber das

Monochlorphenylchlorphosphin

und dessen Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Wilhelm Maecker

aus **Berlin.**

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1893.

Referent: Herr Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen lieben Eltern

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0119

Von den zahlreichen Homologen des von A. Michaelis[1]) dargestellten Phosphenylchlorids leitet sich nur eine chlorsubstituirte Phosphinsäure, die Trichlortolylphosphinsäure[2]) ab, die bei dem Versuch erhalten wurde, die tolylphosphinige Säure in wässeriger Lösung durch Einleiten von Chlor zu der entsprechenden Phosphinsäure zu oxydiren.

Bei anderen phosphinigen Säuren führten zum Zweck der Chlorsubstitution angestellte Versuche stets nur zur Darstellung der Phosphinsäuren. Bei weiterer Einwirkung von Halogen auf die letztgenannten Säuren spalteten sich dieselben in allen Fällen in die mono- oder polyhalogensubstituirten Kohlenwasserstoffe und Phosphorsäure.

So hat z. B. A. Michaelis[3]) Brom und Phosphenylsäure bei Gegenwart von Wasser im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt und dabei Paradibrombenzol, Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure erhalten. Der Prozess verläuft folgendermassen:

$$C_6H_5PO(OH)_2 + H_2O + Br_4 = C_6H_4Br_2(p) + PO(OH)_3 + 2\,HBr.$$

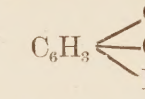
---

[1]) Ann. 181. 265.
[2]) B. 8. 1313.
[3]) Ann. 181. 326.

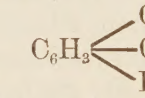
Paratolylphosphinsäure[1]) wird durch Brom bei Gegenwart von Wasser in der Kälte in Monobromtoluol und Phosphorsäure unter gleichzeitiger Bildung von Bromwasserstoffsäure gespalten:

$$C_7H_7PO(OH)_2 + Br_2 + H_2O = C_7H_7Br + PO(OH)_3 + HBr.$$

Die Einwirkung von Brom in wässeriger Lösung auf α-m-Xylylphosphinsäure[2])



und β-m-Xylylphosphinsäure



ergiebt in beiden Fällen ein Gemisch von mehrfach gebromten Xylolen und Phosphorsäure.

Pseudocumylphosphinsäure[3]) wird durch Brom bei Gegenwart von Wasser in Tribrompseudocumol und Phosphorsäure gespalten.

Die Stellung der drei Chloratome in der oben erwähnten Trichlortolylphosphinsäure ist mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen; sie können drei Wasserstoffatome des aromatischen oder des aliphatischen Restes der Tolylphosphinsäure ersetzen.

Mir ist es gelungen, eine einfach gechlorte Phosphinsäure darzustellen, bei der die Stellung des Chloratoms im Benzolkern von Anfang an feststand.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis habe ich die modificirte Friedel-Crafts'sche Synthese (Einwirkung von Aluminiumchlorid und Phosphortrichlorid auf Kohlenwasser-

---

[1]) Ann. 212. 230.
[2]) B. 20. 1722.
[3]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock. 1892.

stoff) direkt auf einen gechlorten Kohlenwasserstoff, auf Monochlorbenzol angewandt und auf diese Weise ein Monochlorphenylchlorphosphin erhalten, aus dem sich mit Leichtigkeit die entsprechende Phosphinsäure und eine Reihe anderer Derivate darstellen liess.

Die Resultate dieser Untersuchungen werde ich in der folgenden Abhandlung mittheilen.

Experimenteller Theil.

Lässt man Phosphortrichlorid auf Monochlorbenzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken, so macht sich, vorausgesetzt, dass man mit trockenen Substanzen arbeitet, in der Kälte gar keine Reaktion bemerkbar; erst beim Erhitzen tritt dieselbe ein, und es entstehen reichliche Mengen von Salzsäure, deren Entwicklung erst aufhört, nachdem die Reaktion zu Ende geführt ist, wozu ein 25stündiges Kochen der Masse nöthig ist.

Die Operation wird am besten in einem geräumigen Rundkolben vorgenommen, der auf einem Asbestteller am Rückflusskühler erhitzt wird; um Feuchtigkeit abzuhalten, ist es zweckmässig, auf den Kühler ein Chlorcalciumrohr aufzusetzen.

Die Componenten werden am besten in dem Verhältniss zusammengegeben, dass man 15 Theile Chlorbenzol, 20 Theile Phosphortrichlorid und 3 Theile Aluminiumchlorid auf einander einwirken lässt, und zwar wendet man zweckmässig 150 g Chlorbenzol zu einer Synthese an.

Nachdem der Kolbeninhalt eine Zeitlang erhitzt worden ist, bräunt sich unter vollständiger Auflösung des Aluminiumchlorids die ganze Masse und trennt sich nach dem Aufhören der Reaktion und Erkaltenlassen in zwei Schichten, eine obere hellgelbe und eine untere rothbraune. In der unteren Schicht ist

das Aluminiumchlorid enthalten, während in der oberen Schicht das gebildete Chlorphosphin aufgelöst ist; um letzteres der Masse zu entziehen, wird der Kolbeninhalt mit unter 70° siedendem, wasserfreiem Petroläther ausgeschüttelt. Es ist dann leicht, die ätherische Lösung, welche neben dem gebildeten Chlorphosphin noch das überschüssige und in die Reaktion nicht eingetretene Chlorbenzol und Phosphortrichlorid enthält, von dem zurückbleibenden Aluminiumchlorid, das sich als zähe braune Masse an den Wandungen des Gefässes absetzt, abzugiessen. Diese Operation des Ausschüttelns mit Petroläther wird noch öfter wiederholt, bis man alles Chlorphosphin ausgezogen hat.

Es ist darum zweckmässig, unter 70° siedenden Petroläther anzuwenden, weil man ihn dann vollständig auf dem Wasserbade abdestilliren und von dem unzersetzten Chlorbenzol trennen kann.

Die restirende Flüssigkeit wird weiter über freier Flamme destillirt, um das überschüssige Phosphortrichlorid und Chlorbenzol, von welch' letzterem man eine ganze Menge wieder gewinnt, zu entfernen.

Die im Kolben zurückbleibende ölige hellgelbe Flüssigkeit zeigt schon jetzt den charakteristischen phosphinartigen Geruch des Chlorphosphins.

Die weitere Destillation der Verbindung wird im Kohlensäurestrom vorgenommen, da sonst durch die Bildung von Oxychlorid die Ausbeute verringert wird. Das Thermometer steigt schnell auf 240°, und von da an geht fast nur noch Chlorphosphin über, das bis 270° aufgefangen wird. Die Fraktion von 240°—270° wird dann nochmals fraktionirt destillirt und schliesslich ein bei 253°—255° siedendes reines Produkt gewonnen.

Die Ausbeute an Chlorphosphin beträgt im günstigsten Fall 25 % des angewandten Chlorbenzols;

sie wird sehr beeinflusst durch die Güte des zur Synthese benutzten Alumininmchlorids; man verwendet am besten frisches, aus Aluminium und Salzsäure selbst dargestelltes Aluminiumchlorid, da mit dem käuflichen weit geringere Ausbeuten, zuweilen überhaupt gar keine Reaktion zu erzielen war.

Monochlorphenylchlorphosphin.

$C_6H_4ClPCl_2$.

Die Verbindung bildet eine schwere, bei 253° bis 255° unzersetzt siedende wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und das specifische Gewicht 1,425 bei 17° besitzt. Sie kann, auf —18° abgekühlt, nicht zum Erstarren gebracht werden, zersetzt sich heftig mit Wasser und Alkohol schon in der Kälte zu phosphiniger Säure unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure resp. Aethylchlorid. Chlor- und Brom addirt die Verbindung mit Leichtigkeit.

Der Konstitutionsbeweis am Schlusse der Abhandlung zeigt, dass das Monochlorphenylchlorphosphin die para-Verbindung ist.

Analyse I: Chlorbestimmung der 2 Chloratome des anorganischen Restes PCl_2:

0,2828 g Substanz gaben 0,3762 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	33,25 %	32,90 %.

Die Analyse wird in der Weise ausgeführt, dass man die in einem verschliessbaren Gläschen abgewogene Substanz in ein dickwandiges Gefäss hineingiebt, das man mit einem eingeschliffenen Stopfen hermetisch verschliessen kann, und das mit verdünnter chlorfreier Natronlauge zur Hälfte angefüllt ist; man schüttelt nun so lange, bis man

sicher ist, dass das Chlorphosphin sich vollständig zersetzt hat und klare Lösung eingetreten ist.

Die Flüssigkeit wird dann sorgfältig aus dem Gefäss ausgespült, mit Salpetersäure angesäuert und die Fällung des Chlors in der gewöhnlichen Weise vorgenommen.

Analyse II: Chlorbestimmung: Um neben den beiden Chloratomen des anorganischen Restes auch das Chloratom, welches am Benzolkern sitzt, durch die Analyse bestimmen zu können, muss die Substanz mit Kalk geglüht werden.

0,2207 g Substanz gaben 0,4432 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	49,88 %	49,67 %.

Monochlorphenyltetrachlorphosphin.

$C_6H_4ClPCl_4$.

Diese Verbindung wird dargestellt, indem man einen Strom trockenen Chlorgases über das Chlorphosphin leitet, wodurch letzteres zu einer festen Masse erstarrt. Um Zersetzungen zu vermeiden, welche durch die bei der Reaktion auftretende Wärme entstehen können, muss für sorgfältige Kühlung des Gefässes Sorge getragen werden.

Die Operation wird am besten in einem dickwandigen Glas vorgenommen, da man die halberstarrte Masse öfter mit einem Glasstab durcharbeiten muss, um der noch unveränderten, durch Tetrachlorphosphin eingeschlossenen Verbindung den Zutritt von Chlor zu gestatten.

Es ist erforderlich, nicht zu grosse Mengen des Chlorphosphins auf einmal zu verarbeiten, und das Chlor ganz trocken und in langsamem Strom einwirken zu lassen, da sonst trotz der Kühlung durch

Ueberhitzung Spaltungen eintreten, und in Folge dessen die Reinheit des Produktes leidet.

Die Reaktion ist beendet, wenn die ganze Masse gleichmässig erstarrt ist, worauf das überschüssige Chlor durch einen Strom trockener Kohlensäure entfernt wird.

Das Chlorphenyltetrachlorphosphin ist eine hellgelbgrüne, dem Phosphorpentachlorid ähnliche feste Masse. Es ist in Benzol löslich und zerfliesst sehr leicht an der Luft, weshalb auch der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden konnte.

Mit Wasser zersetzt sich das Tetrachlorphosphin zu Phosphinsäure, der der Phosphorsäure analogen Säure, in der eine OH-Gruppe durch den Chlorbenzolrest ersetzt ist; als Zwischenprodukt findet die Bildung von Monochlorphenyloxychlorphosphin statt.

Die Reaktion verläuft in folgenden zwei Phasen:

I. $C_6H_4ClPCl_4 + H_2O = 2\,HCl + C_6H_4ClPOCl_2$.

II. $C_6H_4ClPOCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + C_6H_4ClPO(OH)_2$.

Da eine Analyse wegen der leichten Zersetzlichkeit des Tetrachlorchlorphosphins nicht ausführbar war, so wurde die Chlorzunahme einer abgewogenen Menge des Chlorphosphins bestimmt: 0,952 g $C_6H_4ClPCl_2$ zeigten eine Gewichtszunahme von 0,318 g Chlor, während die theoretische Gewichtszunahme 0,316 g beträgt.

Monochlorphenyldichlordibromphosphin.

$C_6H_4ClPCl_2Br_2$.

Zur Darstellung dieser leicht veränderlichen Verbindung wurde das Chlorphosphin mit Aether verdünnt und die berechnete Menge Brom in ätherischer Verdünnung nach und nach dazugegeben; es schied sich sofort ein fleischfarbiger flockiger

Niederschlag aus, der sich am Boden des Gefässes absetzte.

Die Verbindung wurde nun zur Entfernung des überschüssigen Broms öfter mit Aether ausgewaschen und im evakuirten Gefäss auf dem Wasserbad getrocknet. Es restirte ein fleischfarbiges, trockenes, bei 216° schmelzendes amorphes Pulver, das in Benzol unlöslich ist und an der Luft stark raucht.

Durch Schwefeldioxyd wird dasselbe nicht verändert; an der Luft dagegen zerfliesst es bald zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die bei dem Versuch, sie zu destilliren, unter Entwicklung grosser Mengen von Halogenwasserstoffsäuregas sich zersetzte. In Wasser löste sich die Flüssigkeit vollständig auf; aus der Lösung krystallisirte eine Verbindung heraus, die bei 184°—185° schmolz und sich als dieselbe Phosphinsäure erwies, deren Darstellung aus dem Chlorphosphin später beschrieben werden wird.

Monochlorphenyloxychlorphosphin.

$C_6H_4ClPOCl_2$.

Diese Verbindung wird dargestellt durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf das Tetrachlorphosphin.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_6H_4ClPCl_4 + SO_2 = SOCl_2 + C_6H_4ClPOCl_2.$$

Man leitet einen Strom von trockenem Schwefeldioxyd auf die Oberfläche des Tetrachlorids, wodurch letzteres bald unter Erwärmen zu einer gelben Flüssigkeit zerfliesst, die ein Gemisch der gesuchten Verbindung mit Thionylchlorid bildet. Da die beiden Produkte einen sehr verschiedenen Siedepunkt besitzen, so kann man sie leicht durch Destillation von einander trennen und durch nochmaliges

Destilliren des Oxychlorphosphin, bei 284°—285° übergehend, rein erhalten.

Das Monochlorphenyloxychlorphosphin ist eine schwach grünlichgelb gefärbte Flüssigkeit, die bei 284°—285° siedet und das specifische Gewicht 1,4892 bei 20° hat.

Analyse I: Chlorbestimmung mittelst Zersetzung durch Natronlauge:

0,5168 g gaben 0,6418 g AgCl.

	Berechnet für 2 Atome Chlor:	Gefunden:
Cl	30,93 %	30,72 %.

Analyse II: Verbrennung:

0,4125 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,4759 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	31,40 %	31,48 %.
H	1,74 %	1,55 %.

Durch Wasser wird das Oxychlorphosphin in Salzsäure und Phosphinsäure zersetzt.

Monochlorphenylphosphinige Säure.

$C_6H_4ClPO_2H_2$.

Diese Säure erhält man leicht durch Zersetzen des Chlorphosphin mit Wasser.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_6H_4ClPCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + C_6H_4ClPO_2H_2.$$

Zur Darstellung der reinen Säure verfährt man in folgender Weise:

Man lässt das Chlorphosphin tropfenweise in eine Schale mit Wasser fliessen, wobei jeder Tropfen sofort unter Erwärmen und Salzsäureentwickelung in die phosphinige Säure verwandelt wird, die sich am Boden des Gefässes als glänzend weisse feste

Krystallmasse absetzt. Den Inhalt der Schale dampft man, um die Salzsäure zu entfernen, auf dem Wasserbade ein, wonach die Säure als dickes, bald erstarrendes Oel zurückbleibt, das durch öfteres Umkrystallisiren die reine Säure liefert.

Die monochlorphenylphosphinige Säure schmilzt bei 130 °—131 °, krystallisirt aus den verschiedenen Lösungsmitteln je nach der Natur derselben und der Koncentration der Lösungen verschieden aus; aus Wasser entweder in kleinen, feinen, seidenglänzenden Nädelchen, in glänzenden Blättchen oder in centimeterlangen Spiessen, aus Alkohol meist in durchsichtigen quadratischen Blättchen. Sie ist in Alkohol leicht, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Aether und Benzol etwas, in kochendem Wasser leichter löslich. Sie reducirt Silberlösung sofort und giebt mit Eisenchloridlösung einen charakteristischen weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Salzsäure auflöst. An der Luft ist sie sehr beständig.

Analyse I: Verbrennung:

0,2819 g Substanz, mit Bleichromat verbrannt, lieferten 0,4217 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	40,79 %	40,79 %.
H	3,40 %	3,75 %.

Analyse II: Phosphorbestimmung:

0,1681 g Substanz lieferten, mit Brom im Einschmelzrohr auf 180 ° erhitzt, 0,1055 g $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet:	Gefunden:
P	17,56 %	17,54 %.

Die monochlorphenylphosphinige Säure, die in ihrer Konstitution der phosphorigen Säure entspricht, ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen.

Monochlorphenylphosphinigsaures Ammonium.

$C_6H_4ClPO_2HNH_4$.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem man die phosphinige Säure in überschüssigem Ammoniak löste, die Lösung durch Eindampfen koncentrirte und sie dann im Vakuum über Chlorcalcium stehen liess. Das Salz krystallisirte in glänzenden Blättchen aus, die abfiltrirt und über Chlorcalcium getrocknet wurden.

Analyse: Ammoniakbestimmung:

0,2727 g Substanz gaben, als $(NH_4)_2PtCl_6$ gefällt, 0,1328 g Pt = 0,023155 g NH_3.

	Berechnet:	Gefunden:
NH_3	8,78 %	8,49 %.

Das monochlorphenylphosphinigsaure Ammonium ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol etwas löslich, in Aether unlöslich.

Monochlorphenylphosphinigsaures Barium.

$(C_6H_4ClPO_2H)_2Ba+H_2O$.

Dieses Salz erhielt man durch Versetzen einer wässerigen Lösung der Säure mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt; letzterer wurde durch Kohlensäure gefällt, das Ganze zum Sieden erhitzt und der kohlensaure Baryt abfiltrirt; aus dem eingeengten Filtrat schied sich dann im Exsikkator über Schwefelsäure das Bariumsalz in weissen Blättchen ab.

Krystallwasserbestimmung:

0,2038 g des lufttrockenen Salzes verloren, 24 Stunden auf 115° erhitzt, 0,0076 g Krystallwasser.

	Berechnet für Salz+H_2O:	Gefunden:
H_2O	3,5 %	3,7 %.

Analyse: Bariumbestimmung:

0,2146 g des bei 115° getrockneten Salzes lieferten 0,1024 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	28,07 %	28,05 %.

Das monochlorphenylphosphinigsaure Barium ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Monochlorphenylphosphinigsaures Blei.

$(C_6H_4ClPO_2H)_2Pb$.

Dieses Salz erhält man als dicken weissen Niederschlag, wenn man eine durch Natronlauge genau neutralisirte Lösung der phosphinigen Säure mit essigsaurem Blei versetzt. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet. Die Analyse des Salzes ergab stets einen zu hohen Procentgehalt (etwa 2 %) an Blei, der wohl von dem basischen essigsauren Salz herrührt, das mitgefällt wurde.

Monochlorphenylphosphinigsaures Kupfer.

$(C_6H_4ClPO_2H)Cu+4H_2O$.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem eine mit Natronlauge genau neutralisirte wässerige Lösung der Säure mit Kupfersulfatlösung, die aber nicht sauer reagiren darf, im Ueberschuss versetzt wurde; das Salz fiel sofort als dicker blauer Niederschlag aus, der, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und, um ihn schneller trocknen zu können, mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thonplatten an der Luft getrocknet wurde.

Krystallwasserbestimmung:

0,6758 g des lufttrockenen Salzes verloren nach 10stündigem Erhitzen auf 100° 0,098 g H_2O.

	Berechnet für Salz+4 H_2O:	Gefunden:
H_2O	14,81 %	14,50 %.

Analyse: Kupferbestimmung:

0,575 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1076 g CuO.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	15,29 %	14,94 %.

Zur Analyse wurde das Salz in heisser Salzsäure gelöst.

Das monochlorphosphinigsaure Kupfer ist in Wasser, Alkohol und Aether völlig unlöslich.

Monochlorphenylphosphinigsaures Phenylhydrazin.

$C_6H_4ClPO_2H_2$, $C_6H_5—NH—NH_2$.

Das Phenylhydrazinsalz wurde erhalten, wenn man einer wässerigen Lösung der phosphinigen Säure Phenylhydrazin zusetzte. Aus koncentrirter warmer Lösung fiel das Salz sofort in glänzenden hellgelben Blättchen aus, während es aus verdünnten Lösungen in langen, derben goldgelben Nadeln auskrystallisirte.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,264 g Substanz gaben 0,02656 g N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	9,84 %	10,01 %.

Das monochlorphenylphosphinigsaure Phenylhydrazin schmilzt bei 169°; es ist in Aether unlöslich, in heissem Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich; in 100 Theilen Wasser von 20° lösen sich 1,25 Theile des Salzes.

Monochlorphenylphosphinsäure.

$C_6H_4ClPO(OH)_2$.

Wie schon beim Tetrachlorphosphin erwähnt wurde, bildete sich die Phosphinsäure als sekundäres Produkt bei Zersetzung desselben durch Wasser, nachdem als Zwischenprodukt das Oxychlorphosphin entstanden war.

Leichter und reiner bekommt man die Säure aus dem Oxychlorphosphin direkt; man trägt letzteres in Wasser ein, wobei es sich unter Erwärmen und Salzsäureentwickelung zum grössten Theil in demselben auflöst; nachdem man zur vollständigen Lösung des Oxychlorphosphins noch etwas erhitzt und die Lösung durch Eindampfen koncentrirt hat, krystallisirt die Phosphinsäure beim Erkalten in seidenglänzenden, verfilzten Nadeln aus, die büschelförmig zusammenstehen; dieselben werden abfiltrirt, auf dem Filter abgepresst, da sie eine Menge Mutterlauge einschliessen, und aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt die Säure in durchsichtigen quadratischen Platten aus. Weitere Mengen der Säure kann man aus der Mutterlauge durch Eindampfen derselben und Umkrystallisiren des trocknen Rückstandes gewinnen.

Die Monochlorphenylphosphinsäure bildet seidenglänzende weisse Nadeln oder, aus Alkohol krystallisirt, durchsichtige quadratische Platten; sie schmilzt bei 184 °—185 °, ist leicht löslich in heissem Wasser und in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aether und unlöslich in Benzol. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet neutrale und saure Salze.

Analyse: Verbrennung:

0,1823 g lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,2485 g CO_2 und 0,0554 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden;
C	37,40 %	37,18 %.
H	3,11 %	3,37 %.

Saures monochlorphenylphosphinsaures Barium.

$(C_6H_4ClPO_3H)_2Ba$.

Dieses Salz wurde auf folgende Weise dargestellt: Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Kalilauge neutralisirt und mit Chlorbarium versetzt nach einiger Zeit schieden sich glänzend weisse, in grossen Büscheln zusammenstehende Nadeln ab; die Mutterlauge, aus der man durch Eindampfen noch weitere Mengen gewinnen kann, wurde abgegossen und die Krystalle, um sie von etwaigem gebildeten neutralen Salz zu reinigen, mit Essigsäure öfter digerirt, dann wurde das Salz auf einem Filter gesammelt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Analyse: Bariumbestimmung:

0,2714 g Substanz gaben 0,1217 g $BaSO_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
Ba	26,34 %	26,36 %.

Dass die Analyse etwas zu viel Barium ergab, lag wohl an den Spuren von neutralem Salz, von denen das saure Salz nicht vollständig gereinigt worden war.

Das monochlorphenylphosphinsaure Barium krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln, es ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich.

Saures monochlorphenylphosphinsaures Silber.

$C_6H_4ClPOO_2HAg$.

Zur Darstellung dieses Salzes versetzte man eine nicht zu concentrirte wässerige Lösung der Säure

mit überschüssigem Silbernitrat und überliess die Lösung, die im Vakuum über Schwefelsäure stand, im Dunkeln der Krystallisation. Es schieden sich grosse silberglänzende Blättchen ab, die, möglichst im Dunkeln auf ein Filter gebracht, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet wurden. Es ist nöthig, um schöne Krystalle des Salzes zu erhalten, dasselbe aus einer verdünnten Lösung auskrystallisiren zu lassen, da es andernfalls sofort ausfällt.

Analyse: Silberbestimmung:

0,4771 g des Salzes gaben 0,2301 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	36,06 %	36,29 %.

Der Ueberschuss an Silber ist dem Umstand zuzuschreiben, dass etwas neutrales Salz mit ausgefallen war.

Das saure monochlorphenylphosphinsaure Silber krystallisirt in glänzenden silberweissen Blättchen, die mit der Zeit durch Zersetzung durch das Licht einen Stich in's Violette annehmen; es ist in heissem Wasser löslich, leichter in salpetersäurehaltigem Wasser, in Aether und Alkohol ist es unlöslich.

Neutrales monochlorphenylphosphinsaures Silber.

$C_6H_4ClPO_2Ag_2$.

Zur Darstellung des neutralen Silbersalzes wurde die Phosphinsäure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak abgedampft und aus der neutralen Lösung das Silbersalz als käsiger Niederschlag mittelst Silbernitrat gefällt. Das Salz wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und im Dunkeln auf Thontellern zuerst an der Luft und dann bei 90 ° getrocknet.

Analyse: Silberbestimmung:

0,3392 g Substanz gaben 0,238 g AgCl.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	53,13 %	52,81 %.

Zur Analyse wurde das Salz in Salpetersäure gelöst und als Chlorsilber gefällt.

Das neutrale monochlorphenylphosphinsaure Silber ist ein weisses amorphes Pulver, das sich in trocknem Zustand an der Luft ziemlich gut hält. Es ist in Ammoniak und in heisser Salpetersäure löslich, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich.

Phosphinochlorbenzol (Monochlorphenylphosphinoxyd).

$C_6H_4ClPO_2$.

Diese Verbindung, das Anhydrid der Chlorphenylphosphinsäure, wurde dargestellt, indem man auf letztere Chlorphenyloxychlorphosphin einwirken liess.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise:

$$C_6H_4ClPO(OH)_2 + C_6H_4ClPOCl_2 = 2\,HCl + 2\,C_6H_4ClPO_2.$$

In einem Kölbchen, das mit einem Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr versehen war, um jede Spur von Feuchtigkeit abzuhalten, wurden 3 g der fein gepulverten, reinen, absolut trocknen Phosphinsäure mit soviel wasserfreiem Benzol übergossen, dass der Boden des Kölbchens ungefähr 1 cm davon bedeckt war; dann wurden 5,2 g (0,06 g mehr, als die theoretische Menge beträgt) Oxychlorphosphin dazugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt. Das Oxychlorphosphin mischt sich sofort mit dem Benzol, die in letzterem vollständig unlösliche Phosphinsäure löst sich allmählich in dem Gemisch auf, und gleichzeitig entwickelt sich

Salzsäuregas als günstiges Zeichen, dass die Reaktion eingetreten ist.

Nach ungefähr zweistündigem Kochen hat die Salzsäureentwickelung vollständig aufgehört, die Reaktion ist beendet. Das Kölbchen wird nun durch einen mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Stopfen gut verschlossen und sich selbst überlassen.

Nach längerem Stehen setzte sich das Phosphinoxyd in mikroskopisch kleinen, glänzend weissen Krystallen an den Wandungen des Gefässes ab. Die Mutterlauge wurde von den Krystallen abgegossen, die letzteren behufs Reinigung von dem überschüssigen Oxychlorphosphin öfter mit Benzol abgespült und die an den Wänden des Gefässes fest ansitzende Verbindung mit einem Glasstab abgestossen.

Um das Benzol zu entfernen, wurde der Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und öfter evakuirt.

Das Phosphinochlorbenzol wurde dann, um es vollständig zu trocknen, im Vakuum über Schwefelsäure stehen gelassen; aber die Verbindung zeigte sich so hygroskopisch, dass, trotzdem der Exsikkator frisch gefüllt war und luftdicht schloss, doch schon nach einem Tage die Verbindung fast vollständig zersetzt und in die Phosphinsäure verwandelt war.

Das Verfahren wurde nun etwas modificirt. Nachdem die an den Wänden des Gefässes sitzenden Krystalle mit Benzol gut abgespült waren, wurde der Kolben zur Entfernung des anhaftenden Benzols öfter mit sehr niedrig siedendem trockenen Petroläther ausgespült, schliesslich auf dem Wasserbade erhitzt und durch einen Strom trockner Luft von dem Petroläther befreit; wenn man jetzt mit dem Kolben aufklopfte, fiel die Verbindung von den Wandungen als ganz trockenes Krystallpulver ab, von welchem aus dem Kolben direkt Portionen zur

Schmelzpunktbestimmung und zur Analyse, die auch sofort ausgeführt wurde, genommen wurden.

Analyse: Verbrennung:

0,230 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,3507 g CO_2 und 0,0531 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	41,26 %	41,58 %.
H	2,3 %	2,56 %.

Das Phosphinochlorbenzol ist ein glänzend weisses, krystallinisches Pulver, das bei 211° schmilzt und sich ausserordentlich leicht schon nach kurzer Zeit durch Wasseraufnahme beim Stehen an der Luft in die Phosphinsäure verwandelt. Es ist in heissem Benzol löslich und wird aus dieser Lösung durch Petroläther ausgefällt.

Die Bezeichnung „Phosphinoverbindung" für diese Art von Verbindungen wurde zuerst von Michaelis und Rothe[1]) bei Gelegenheit der Darstellung des Phosphinopseudocumols $C_9H_{11}PO_2$ vorgeschlagen, nachdem Michaelis und Landmann als Analogon des Nitrobenzols den ersten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Phosphenylsäureanhydrid $C_6H_5PO_2$, also nach der neuen Bezeichnung das Phosphinobenzol, dargestellt hatten.

Monochlorphenylphosphin.

$C_6H_4ClPH_2$.

Das Phosphin wurde gewonnen, indem die chlorphenylphosphinige Säure der trocknen Destillation unterworfen wurde, und zwar geht die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,C_6H_4ClP(OH)_2 = 2\,C_6H_4ClPO(OH)_2 + C_6H_4ClPH_2.$$

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Dieser einfachen Reaktion laufen, wahrscheinlich durch Ueberhitzung hervorgebracht, komplicirtere Vorgänge parallel. Es spaltete sich nämlich Chlorbenzol, Wasser und Phosphorwasserstoff ab, der sich dadurch bemerkbar machte, dass er sich an der Mündung des Ansatzrohres öfter von selbst entzündete. 25 g phosphiniger Säure wurden im Fraktionirkolben im Kohlensäurestrom erhitzt; das Thermometer stieg langsam auf 140°, dann trat eine heftige Reaktion ein, das Thermometer stieg, ohne dass es weiteren Erhitzens bedurfte, schnell bis auf 180°; gleichzeitig gingen grössere Mengen eines Destillationsproduktes (zum grössten Theil Chlorbenzol und Wasser) über, das aber schon den charakteristischen, äusserst widerwärtigen Geruch des Phosphins erkennen liess; es wurde nun wieder mit der Flamme bis auf 190° erhitzt und von da ab eine Fraktion bis etwas über 200° aufgefangen, in der das Phosphin enthalten war. Der Kolbeninhalt konnte noch auf 230° erhitzt werden, ohne dass noch wesentliche Mengen des Phosphins übergingen.

Die Fraktion von 190° bis 200° wurde 24 Stunden lang mit frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet und einer zweimaligen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, wobei das Phosphin als reines Produkt zwischen 180°—200° überging. Die Ausbeute an reinem Phosphin betrug ungefähr 3 g. Um festzustellen, dass der bei der Destillation zurückbleibende Kolbeninhalt zum grössten Theil aus Phosphinsäure besteht, wurde er in heissem Wasser gelöst, die Kohle abfiltrirt und die aus dem Filtrat sich abscheidende Säure umkrystallisirt; sie zeigte den Schmelzpunkt 184°—185°, also den der Monochlorphenylphosphinsäure.

Analyse: Verbrennung:

0.2408 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt. 0,4448 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	49,82 %	50,37 %.
H	4,15 %	3,81 %.

Der zu hohe Prozentgehalt an Kohlenstoff, den die Analyse ergiebt, ist wohl dadurch zu erklären, dass sich bei der jedesmaligen Destillation des Phosphins durch Ueberhitzung etwas Chlorbenzol abspaltet, das ja 14 % mehr Kohlenstoff enthält, als das Phosphin.

Das Monochlorphenylphosphin bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weiche Krystallmasse[1]) von äusserst penetrantem Geruche, die bei 17 ° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmilzt, bei 198 °—200 ° siedet und in rauchender Salzsäure und in Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.56 nicht löslich ist. Sie oxydirt sich sehr leicht an der Luft zu einer festen krystallinischen Verbindung, die an ihrem Schmelzpunkt als phosphinige Säure erkannt wurde.

Die Sauerstoffaufnahme findet so energisch statt, dass, wenn man einige Tropfen Phosphin an der Wand eines Reagenzglases entlang laufen lässt, letzteres so heiss wird, dass man es kaum in der Hand zu halten vermag.

[1]) Während das Phenylphosphin flüssig ist, ist das Monochlorphenylphosphin fest. Die Verhältnisse sind denen bei den aromatischen Stickstoffbasen analog. Das Anilin ist flüssig, während das p-Chloranilin fest ist; in beiden Fällen wird der feste Agregatzustand durch die Anwesenheit des Chloratoms in para-Stellung bedingt.

Auch durch Aetzkali wird die Base zur phosphinigen Säure oxydirt.

Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: Aus einem Reagenzglas wurde durch Einleiten von Wasserstoff die Luft vollständig verdrängt und dann bei fortwährendem weiteren Einleiten des Gases das Phosphin durch ein Trichterrohr eingegossen. Als nun ein kleines Stück Aetzkali hineingegeben wurde, trat sofort eine lebhafte Reaktion ein; die ganze Masse erwärmte sich bedeutend, und es begann eine deutliche Gasentwicklung (von Wasserstoff) an der Oberfläche des Aetzkalistückes.

Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde etwas erwärmt, so dass der Inhalt des Glases vollständig zu einer honiggelben Masse zusammenschmolz, die beim Erkalten des Gefässes wieder erstarrte. Um etwa eingeschlossenes Phosphin noch zu oxydiren, wurde der feste Kuchen in wenig Wasser gelöst, noch einige erbsengrosse Stücke von Kali hineingegeben und erwärmt. Die Masse löste sich dann in Wasser völlig auf. Zum Nachweis, dass sich in der That phosphinige Säure gebildet hatte, wurde die Lösung mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft und der trockne Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte ein Körper heraus, der nach öfterem Umkrystallisiren an seinem Schmelzpunkt, der zwischen 130° und 131° lag, als die phosphinige Säure erkannt wurde.

Das Kalihydrat oxydirt also das Monochlorphenylphosphin leicht zu phosphiniger Säure und zwar wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4ClPH_2 + KOH + H_2O = C_6H_4ClPO_2HK + 2\,H_2.$$

Platindoppelsalz des Monochlorphenylphosphins.

$(C_6H_4ClPH_2, HCl)_2PtCl_4$.

Zur weiteren Charakterisirung des Phosphins wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

Die Emulsion des Phosphins in rauchender Salzsäure wurde mit einer koncentrirten Lösung von Platinchlorid in rauchender Salzsäure versetzt, wobei sich das Doppelsalz sofort in grossen fleischfarbigen Flocken ausschied, die sich leicht am Boden des Gefässes absetzten. Die überstehende Salzsäure wurde abgegossen und das Salz in dem Gefäss selbst öfter mit Wasser digerirt. Es wurde dann auf ein Filter gebracht, mit Wasser vollständig ausgewaschen und getrocknet.

Das Platinchlorid musste in salzsaurer Lösung angewandt werden, da durch wässerige Platinchloridlösung das Doppelsalz stets schmierig ausgefällt wurde.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2214 g Substanz gaben 0,0628 g Pt.

	Berechnet:	Gefunden:
Pt	28,10 %	28,36 %.

Zur Ermittlung des Platingehalts wurde die Substanz mit Soda und wenig Salpeter (um die Bildung von Platinphosphor zu vermeiden) im Platintiegel geschmolzen, die Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen und das zurückbleibende metallische Platin geglüht und gewogen.

Das Platindoppelsalz des Monochlorphenylphosphins bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, welches bei 270° noch nicht schmilzt und an der Luft sehr beständig ist; es ist unlöslich in heisser koncentrirter Salzsäure und heissem Wasser, etwas löslich in kochendem Alkohol und Aether.

Versuche zur Darstellung des Phosphochlorbenzols.

Michaelis und Köhler[1]) haben durch Einwirkung von Phenylphosphin auf Phenylchlorphosphin ein dem Azobenzol analoges Phosphobenzol erhalten und zwar nach der Reaktion:

$$C_6H_5PH_2 + C_6H_5PCl_2 = 2\,HCl + C_6H_5-P=P-C_6H_5.$$

Es wurde der Versuch gemacht, auch die analoge Verbindung des Chlorbenzols darzustellen, indem das Phosphin mit einem geringen Ueberschuss des Chlorphosphins versetzt wurde; es machte sich aber, selbst nach längerem Kochen am Rückflusskühler, keine Reaktion bemerkbar. Brachte man aber die beiden Substanzen in einer Kohlensäureatmosphäre direkt zusammen, so trat eine heftige Reaktion ein, und es bildete sich unter starkem Aufschäumen und Salzsäureentwicklung ein halb fester, halb flüssiger Brei, der zur Entfernung des überschüssigen Chlorphosphins mit niedrig siedendem wasserfreien Petroläther gewaschen wurde. Nachdem letzterer auf dem Wasserbade vollständig entfernt worden war, wurde versucht, die Verbindung im frisch gefüllten, evakuirten Exsikkator über Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid zu trocknen; sie wurde aber noch schmieriger und oxydirte sich an der Luft sofort zu phosphiniger Säure.

Der Versuch wurde wiederholt und insofern modificirt, als der ursprüngliche Krystallbrei in Aether gelöst und daraus durch Petroläther die Phosphoverbindung gefällt wurde. Letztere schied sich dabei in Flocken ab, die sich am Boden des Gefässes zusammenballten, aber schon nach kurzer Zeit unter Petroläther zu einer teigigen Masse zusammenflossen.

[1]) B. 10. 812.

Michaelis und Rothe[1]) haben durch Einwirkung von Natrium auf in Benzol gelöstes Pseudocumylchlorphosphin Phosphopseudocumol, das sie indessen auch nicht isoliren konnten, bekommen und zwar nach folgender Reaktion:

$$2\,C_9H_{11}PCl_2 + 4\,Na = 4\,NaCl + (C_9H_{11})_2P_2.$$

Beim Monochlorphenylchlorphosphin findet die analoge Reaktion nicht statt. Das Chlorphosphin in ätherischer Verdünnung wurde mit der berechneten Menge Natrium am Rückflusskühler gekocht, aber selbst nach zweistündigem Kochen zeigte sich letzteres noch vollständig unverändert.

Diäthylmonochlorphenylphosphin.

$$C_6H_4ClP(C_2H_5)_2.$$

Diese Verbindung wurde erhalten durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Monochlorphenylchlorphosphin:

$$C_6H_4ClPCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + C_6H_4ClP(C_2H_5)_2.$$

10 g Zinkäthyl wurden in einem Kolben, der mit Kohlensäure angefüllt war, mit wasserfreiem Aether gemischt und in diese Lösung 17 g (etwas weniger als die theoretische Menge) Chlorphosphin in ätherischer Verdünnung tropfenweise fliessen gelassen. Der Aether wurde darauf abdestillirt und die zurückbleibende honigweiche Masse im Wasserstoffstrom zuerst mit Wasser, um das überschüssige Zinkäthyl zu zersetzen, dann mit Natronlauge behandelt, um die Doppelverbindung des Phosphins mit dem Zinkchlorid zu zerstören. Das freigewordene Phosphin wurde nun mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgehoben und auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom vom

[1]) Rothe, Inaug.-Diss. Rostock 1892.

Aether befreit. Nachdem das zurückbleibende Phosphin 24 Stunden lang mit frisch geglühtem kohlensauren Kali getrocknet worden war, wurde es im Kohlensäurestrom fraktionirt; das Thermometer stieg schnell auf 250°, und von 255°–257° ging die grösste Menge des Phosphins über.

Analyse: Verbrennung:

0,2379 g Substanz lieferten, mit Bleichromat verbrannt, 0,5188 g CO_2 und 0,1502 g H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	59,85 %	59,48 %.
H	6,98 %	7,01 %.

Das Diäthylmonochlorphenylphosphin ist eine schwachgelb gefärbte, widerwärtig riechende Flüssigkeit, die bei 255°–257° siedet und in rauchender Salzsäure nicht löslich ist. Das Platindoppelsalz darzustellen misslang, da es stets schmierig ausfiel, dagegen diente zur weiteren Identificirung des Phosphins das

Methyldiäthylmonochlorphenylphosphoniumjodid.

$C_6H_4ClP(C_2H_5)_2CH_3J$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Diäthylphosphin in ätherischer Verdünnung mit einem Ueberschuss von Jodmethyl versetzt, worauf die Phosphoniumbase sich als dickes Oel am Boden des Gefässes absetzte. Dasselbe erstarrte, nachdem es zur Entfernung des überschüssigen Jodalkyls mit Aether gewaschen worden war, im evakuirten Exsikkator zu blumenkohlartigen Krystallen; dieselben wurden in einem Mörser unter Aether mit einem Pistill zerrieben, auf ein Filter gebracht, mit Aether abgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; man erhielt auf diese Weise die Verbindung als trocknes, schneeweisses Pulver.

Analyse: Jodbestimmung:

0,3052 g Substanz gaben 0,2087 g AgJ.

	Berechnet:	Gefunden:
J	37,08 %	36,95 %.

Das Methyldiäthylmonochlorphenylphosphoniumjodid bildet eine glänzend weisse Krystallmasse, die bei 97 ° – 98 ° schmilzt und sich bei längerem Stehen am Licht bräunt. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch, so dass sie beim Stehen an der Luft schon nach kurzer Zeit zerfliesst. In Wasser ist sie äusserst leicht löslich, weshalb sie auch aus diesem Lösungsmittel nicht krystallisirt, sondern als dickes Oel sich abscheidet, das im Vakuum über Schwefelsäure zu einer gelben glänzenden Krystallmasse erstarrt.

Monochlorphenylphosphinphenylhydrazon.

$$C_6H_4ClP = N—NH—C_6H_5.$$

Phenylhydrazin wirkt auf das Chlorphosphin in unverdünntem Zustand sehr heftig ein. Die Reaktion verläuft folgendermassen:

$$C_6H_4ClPCl_2 + 3\,C_6H_5—NH—NH_2 = C_6H_4ClP = N—NH—C_6H_5 + 2(C_6H_5—NH—NH_2,\ HCl).$$

Zur Darstellung des Hydrazons wurden zu einer sehr verdünnten ätherischen Lösung von 10 g Chlorphosphin unter Abkühlen nach und nach eine ätherische Lösung von 15,5 g Phenylhydrazin hinzugegeben. Trotzdem die Reaktion zu Anfang so energisch verlief, trat die Vollendung derselben doch nicht so schnell ein, so dass das Ganze längere Zeit sich selbst überlassen werden musste; das in grossen Mengen ausgefällte salzsaure Phenylhydrazin wurde dann abfiltrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Es schied sich alsbald das Hydrazon als weisses Krystallpulver ab, das aus viel heissem

Benzol umkrystallisirt wurde, aus welchem Lösungsmittel die Verbindung in seidenglänzenden kleinen Blättchen auskrystallisirt.

Der voluminöse Niederschlag von salzsaurem Phenylhydrazin hält noch weitere Mengen der Verbindung eingeschlossen, die man gewinnen kann, indem man das salzsaure Salz in Wasser löst, den Rückstand trocknet und aus Benzol umkrystallisirt.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,1576 g Substanz lieferten 0,0181304 g N.

	Berechnet:	Gefunden:
N	11,50 %	11,26 %

Das Monochlorphenylphosphinphenylhydrazon ist ein in weissen, seidenglänzenden kleinen Schuppen krystallisirender Körper, der bei 161° unter Zersetzung schmilzt. Er ist löslich in heissem Benzol, sehr schwer löslich in Aether.

Kocht man die Verbindung mit Wasser, so geht sie in das monochlorphenylphosphinigsaure Phenylhydrazin über, das durch seinen Schmelzpunkt 169° als solches erkannt wurde.

Versuche zur Darstellung der Dichlorphenylphosphinsäure.

$(C_6H_4Cl)_2POOH$.

Michaelis und Paneck[1]) haben bei Gelegenheit der Darstellung des Phosphenylchlorids gefunden, dass der zähe braune Aluminiumchloridkuchen, der nach dem Ausschütteln des Chlorphosphins durch Petroläther im Kolben zurückbleibt, noch erhebliche Mengen Chlorphosphin, wahrscheinlich als Doppelverbindung mit Aluminiumchlorid, enthält.

---

[1]) Ann. 212. 203.

Diese Mengen der Verbindung wurden durch Zersetzen des Aluminiumchloridkuchens mit Wasser in Form von phosphiniger Säure gewonnen.

In analoger Weise versuchten Michaelis und Rothe bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins weitere Mengen der phosphinigen Säure zu gewinnen, erhielten aber dabei eine ganz andere Verbindung, die Dipseudocumylphosphinsäure $[C_6H_2(CH_3)_3]_2PO(OH)$ als reinen, wohlkrystallisirten Körper.

Alle Versuche, die entsprechende Verbindung des Monochlorphenylchlorphosphins zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat.

Der Aluminiumchloridrückstand wurde mit Wasser zersetzt und mit Ammoniak ausgekocht; nachdem die ungelöst gebliebene Thonerde abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat zur Freimachung der Säure mit Salzsäure versetzt. Es fiel aber eine teigige Masse aus, aus der keine feste Verbindung gewonnen werden konnte.

Auch der Versuch, die gesuchte Säure dem Rückstand durch Alkohol zu entziehen, misslang, trotz wochenlangen Stehenlassens der Lösung, krystallisirte die Säure nicht heraus; die Lösung verdunstete schliesslich zu einer honigweichen Masse, aus der nichts Festes zu erhalten war.

Ermittelung der Konstitution des Monochlorphenylchlorphosphins.

Die Ermittlung der Stellung des PCl_2-Restes wurde in der Weise ausgeführt, dass durch Erhitzen mit Bromwasser von der Phosphinsäure der anorganische Rest abgespalten und durch Brom ersetzt wurde. Die Konstitution dieses so erhaltenen Chlorbrombenzols gab dann Aufschluss über die Stellung des PCl_2-Restes im Chlorphosphin.

Gemäss der Reaktion:

$$C_6H_4ClPO(OH)_2+2\,Br+H_2O$$
$$= C_6H_4ClBr+H_3PO_4+HBr$$

wurden 3 g Phosphinsäure mit der berechneten Menge Brom (2,5 g) und mit Wasser im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 150° erhitzt; das Brom war dann fast vollständig aufgebraucht, und es blieb ein kompakter, in Wasser unlöslicher Krystallkuchen zurück; dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die entstandene Verbindung, in glänzenden Blättchen krystallisirend, wurde an dem Schmelzpunkte 67° und durch die Analyse als para-Chlorbrombenzol erkannt.

Analyse: Chlorbrombestimmung:

0,3097 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk 0,5318 g Halogensilber.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl+Br	60,31 %	59,83 %

In dem wässerigen Filtrat wurde die entstandene Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammoniak nachgewiesen.

Die Ueberführung der Phosphinsäure in das para-Chlorbrombenzol beweist also, dass das Monochlorphenylchlorphosphin ein in der para-Stellung substituirtes Benzol ist.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, Herrn Professor Dr. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, auch an dieser Stelle für seine Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.